

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

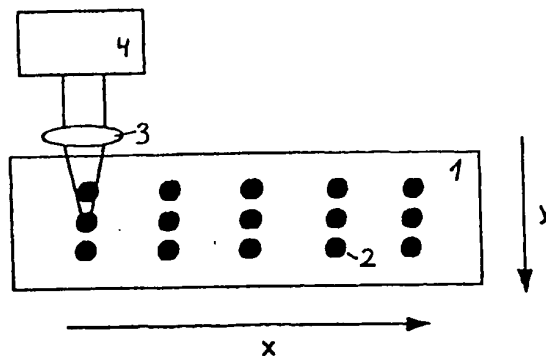


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|   |  |   |  |
|---|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation 7 :<br>B05D 3/00, B05C 11/10, B05D 1/26  |  | A1  | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/06306 |
|   |  | (43) Internationales<br>Veröffentlichungsdatum:   | 10. Februar 2000 (10.02.00)                              |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05293   |  | (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent<br>(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,<br>LU, MC, NL, PT, SE).  |  |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 1999 (23.07.99)   |  |   |  |
| (30) Prioritätsdaten:<br>198 34 184.9 29. Juli 1998 (29.07.98) DE   |  | Veröffentlicht<br>Mit internationalem Recherchenbericht.<br>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen<br>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen<br>eintreffen. |  |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-<br>TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen<br>(DE).  |  |   |  |
| (72) Erfinder; und<br>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHROF, Wolfgang<br>[DE/DE]; In den Schelmenäckern 38, D-67271 Neulein-<br>gen (DE). HORN, Dieter [DE/DE]; Schröderstrasse<br>69, D-69120 Heidelberg (DE). SCHWALM, Reinhold<br>[DE/DE]; Am Hüttenwingert 6, D-67157 Wachen-<br>heim (DE). MEISENBURG, Uwe [DE/DE]; Kardi-<br>nal-Galen-Strasse 42, D-47051 Duisburg (DE). PFAU,<br>Andreas [DE/DE]; Neustadter Ring 42, D-67067 Lud-<br>wigshafen (DE). |  |   |  |
| (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle et al.,<br>Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).   |  |   |  |

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR OPTIMISING LACQUERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR OPTIMIERUNG VON LACKEN



(57) Abstract

The invention relates to a method and a device for optimising at least one lacquer in at least one place on the surface of a substrate to which the lacquer is applied. The method is carried out using the corresponding device and comprises at least the following steps: a) applying the at least one lacquer in at least one place on the surface of the substrate; b) curing the at least one lacquer in the at least one place on the surface of the substrate and c) determining the status of especially the curing and/or discoloration and/or lustre of the lacquer in the at least one place on the surface of the substrate following steps a) and b).

### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Optimierung von mindestens einem Lack an mindestens einer Stelle einer Substratoberfläche, auf welche der Lack aufgetragen wird. Das Verfahren, das mit der entsprechenden Vorrichtung durchgeführt wird, weist dabei mindestens die folgenden Schritte auf: a) Auftragen des mindestens einen Lacks an der mindestens einen Stelle der Substratoberfläche, b) Härten des mindestens einen Lacks an der mindestens einen Stelle der Substratoberfläche und c) Bestimmung des Zustandes, insbesondere der Härtung und/oder der Vergilbung und/oder des Glanzes des Lacks an der mindestens einen Stelle der Substratoberfläche, den dieser als Folge der Schritte a) und b) aufweist.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                   |    |   |    |                                |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                           | LS | Lesotho   | SI | Slowenien                      |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                          | LT | Litauen   | SK | Slowakei                       |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                        | LU | Luxemburg                                       | SN | Senegal                        |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                             | LV | Lettland  | SZ | Swasiland                      |
| AZ | Aserbaidshan                 | GB | Vereinigtes Königreich            | MC | Monaco  | TD | Tschad                         |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                          | MD | Republik Moldau                                 | TG | Togo                           |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                             | MG | Madagaskar                                      | TJ | Tadschikistan                  |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                            | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                   |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                      | ML | Mali  | TR | Türkei                         |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                            | MN | Mongolei  | TT | Trinidad und Tobago            |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                            | MR | Mauretanien                                     | UA | Ukraine                        |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                            | MW | Malawi  | UG | Uganda                         |
| BY | Belarus                      | IS | Island                            | MX | Mexiko  | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                           | NE | Niger   | UZ | Usbekistan                     |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                             | NL | Niederlande                                     | VN | Vietnam                        |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                             | NO | Norwegen  | YU | Jugoslawien                    |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                       | NZ | Neuseeland                                      | ZW | Zimbabwe                       |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen   |    |                                |
| CM | Kamerun                      | KR | Republik Korea                    | PT | Portugal  |    |                                |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                        | RO | Rumänien  |    |                                |
| CU | Kuba                         | LC | St. Lucia                         | RU | Russische Föderation                            |    |                                |
| CZ | Tschechische Republik        | LI | Liechtenstein                     | SD | Sudan   |    |                                |
| DE | Deutschland                  | LK | Sri Lanka                         | SE | Schweden  |    |                                |
| DK | Dänemark                     | LR | Liberia                           | SG | Singapur  |    |                                |
| EE | Estland                      |    |                                   |    |   |    |                                |

5

---

## Verfahren und Vorrichtung zur Optimierung von Lacken

---

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Optimierung von Lacken, insbesondere von strahlungshärtbaren Lacken.

Lacke, insbesondere strahlungshärtbare Lacke, weisen im allgemeinen eine sehr  
15 komplexe Zusammensetzung auf. Wesentliche Komponenten eines strahlungshärtbaren Lacks sind u. a. Reaktivverdünner, Oligomere, Präpolymere, Synergisten, Photoinitiatoren, Lichtschutzmittel, wie beispielsweise UV-Absorber oder sterisch gehinderte Amine, Pigmente, Mattierungsmittel, Fließmittel und andere Additive. Daraus resultiert eine Mannigfaltigkeit möglicher Lackzusammensetzungen. Bislang  
20 wurden die Lacke in der Praxis nach dem "trial and error"-Prinzip zusammengesetzt und mit langjähriger Erfahrung in aufwendigen, manuell auszuwertenden Testreihen optimiert. Bei dieser zeit- und kostenintensiven Vorgehensweise erhält man allerdings nur zufällige Treffer unter der Vielzahl der möglichen Lackzusammensetzungen, die eine ausreichend zufriedenstellende Qualität aufweisen, aber keine  
25 gezielt und systematisch ermittelten qualitativ hochwertigen Lacke, da eine gezielte und parallel durchgeführte Untersuchung des genannten Parameterraums wegen des viel zu großen Aufwands nicht möglich ist. Eine Vorhersage der Eigenschaften einer bestimmten Zusammensetzung für einen Lack ist nur begrenzt möglich, da sich verschiedene Komponenten wie z. B. Photoinitiatoren und UV-Schutzmittel  
30 gegenseitig auf eine nichtlineare Weise beeinflussen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Optimierung von Lacken bereitzustellen, die eine gezielte und systematische

Variation der wesentlichen Komponenten eines Lacks, insbesondere eines strahlungshärtbaren Lacks ermöglichen, um somit objektiv eine optimale Zusammensetzung der verschiedenen Komponenten des Lacks bestimmen zu können.

5

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren nach Anspruch 1 und den entsprechenden Vorrichtungen nach Anspruch 5, 9 und 10 und den davon abhängigen Unteransprüchen gelöst. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt ein Verfahren zur Optimierung mindestens eines Lacks an mindestens einer Stelle einer Substratoberfläche, auf welche der Lack aufgetragen wird, dar. Erfindungsgemäß werden dabei mindestens folgende Verfahrensschritte in einer dafür vorgesehenen Vorrichtung durchgeführt:

10

- a) Auftragen des mindestens einen Lacks an der mindestens einen Stelle der Substratoberfläche.

15

20

Vorzugsweise werden gleichzeitig mehrere verschiedene Lackzusammensetzungen an verschiedenen, zusammen ein Raster bildenden Stellen der Substratoberfläche aufgetragen. Dabei werden die verschiedenen Zusammensetzungen in geeigneter Weise, zum Beispiel mit Hilfe von Dosierpipetten, Mikrorakeln oder Mikrosprühköpfen, vorzugsweise rechnergesteuert an die entsprechenden Stellen einer gewünschten Substratoberfläche, wie beispielsweise einer Holz- oder einer Metall- oder einer Paperoberfläche, aufgetragen.

25

30

Vorzugsweise werden die Stellen der Substratoberfläche, an denen die verschiedenen Lackzusammensetzungen jeweils aufgebracht werden, möglichst klein gewählt, um auf einer einzigen Substratoberfläche viele verschiedene Lackzusammensetzungen auftragen zu können. Vorzugsweise bilden die Stellen der Substratoberfläche, an denen die Lackzusammensetzungen aufgebracht werden, eine Art Matrix,

entsprechend einer Anordnung von m Reihen mit je n Spalten, wobei n und m jeweils kleiner als 1000 sind. Die Größe einer einzelnen Stelle der Substratoberfläche, auf welcher eine der verschiedenen Lackzusammensetzungen aufgetragen wird, hängt hauptsächlich von der später  
5 vorzunehmenden Charakterisierung des Lacks ab. Mit gängigen Verfahren lassen sich bis zu 10000 verschiedene Lackzusammensetzungen auf 10 cm<sup>2</sup> einer Substratoberfläche untersuchen.

Danach werden die Lackzusammensetzungen optional getrocknet, zum  
10 Beispiel um ein wegen der optimalen Mischung in manchen Fällen nötiges Lösungsmittel wieder verdampfen zu lassen.

b) Härten des mindestens einen Lacks an der mindestens einen Stelle der Substratoberfläche.

15 Vorzugsweise wird der Lack, bzw. die verschiedenen Lackzusammensetzungen, die an verschiedenen, zusammen ein Raster bildenden Stellen der Substratoberfläche aufgetragen sind, strahlungsgehärtet. Bei der Strahlungshärtung, beschrieben beispielsweise in *J.-P. Fouassier, Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Hanser Publishers, München, 1995*, wird das Gemisch der einzelnen  
20 Komponenten einer Lackzusammensetzung durch Belichtung, vorzugsweise UV-Belichtung, in ein dreidimensionales, mechanisch stabiles Polymernetzwerk überführt. Vorteile dieser Technik liegen in der hohen  
25 Geschwindigkeit, dem niedrigen Energieverbrauch, dem Auftreten von nahezu keinen umweltschädlichen Reaktionsprodukten bei der Härtung und niedrigen Kosten. Dies wird vorzugsweise für alle entsprechenden Stellen der Substratoberfläche gleichzeitig vorgenommen, vorzugsweise durch eine großflächige Belichtung mit UV-Licht oder mit Elektronen-  
30 strahlen. Dabei entstehen dreidimensional gehärtete Lackschichten an den entsprechenden Stellen der Substratoberfläche. Die großflächige

Belichtung ist sehr zeit- und energiesparend und stellt darüberhinaus die notwendige gleichmäßige Prozessierung aller Lackschichten, die auf der Substratoberfläche aufgetragen sind, dar. Vorzugsweise wird der Lack, bzw. die verschiedenen Lackzusammensetzungen, die an verschiedenen, zusammen ein Raster bildenden Stellen der Substratoberfläche aufgetragen sind, während der Härtung erwärmt. Damit kann zum einen die Reaktion, d. h. die Bildung des dreidimensionalen Netzwerks, beschleunigt werden, und zum anderen kann damit gewährleistet werden, daß die Reaktion vollständig vonstatten geht.

- c) Bestimmung des Zustandes, insbesondere der Härtung und/oder der Vergilbung und/oder des Glanzes, des mindestens einen Lacks an der mindestens einen Stelle der Substratoberfläche, den der Lack als Folge von Schritt a) und b) aufweist.

Wie oben ausgeführt können erfindungsgemäß die einzelnen, den Zustand beschreibenden Parameter, wie zum Beispiel Härtung, Vergilbung und Glanz jeweils einzeln bestimmt bzw. ausgewertet werden, oder es werden alle der Parameter bestimmt bzw. ausgewertet, wobei die Bestimmung/Auswertung aller Parameter bevorzugt ist, da sie praktisch ein vollständiges Bild über den Zustand des Lacks gibt.

Vorzugsweise erfolgt die Charakterisierung des gehärteten Lacks, bzw. der verschiedenen gehärteten Lackzusammensetzungen, die auf der Substratoberfläche aufgetragen sind, mittels eines spektroskopischen Verfahrens, das eine hohe laterale Ortsauflösung hat sowie wenn gefordert eine ausreichende Tiefenauflösung aufweist. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, daß immer nur eine Lackzusammensetzung an einer der betreffenden Stellen der Substratoberfläche charakterisiert wird ohne irgendeine Wechselwirkung mit Lackzusammensetzungen, die an benachbarten Stellen auf der Substratoberfläche aufgetragen sind.

Vorzugsweise verwendet man hier die Methode der konfokalen Raman-Spektroskopie. Hierbei wird das bei der Härtung entstehende Netzwerk des Lacks anhand des Verschwindens reaktiver Gruppen nachgewiesen, d. h. der bei der Härtung stattgefundenen Reaktionsumsatz wird direkt ermittelt (W. Schrof, L. Häußling, *Tiefenauflösung der Trocknungsvorgänge in Lackfilmen*, erschienen in "Farbe und Lack", Bd. 103, 1997, 22-27). Durch die Verwendung hochempfindlicher Spektrometer, die hauptsächlich in Rückstreuung arbeiten, können hierbei die Meßzeiten bis in den Sekundenbereich verkürzt werden. Bezüglich des Standes der Technik im Bereich der Raman-Spektroskopie bzw. der konfokalen Abbildung sei verwiesen auf Schrader B., *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, Weinheim, 1995 und Markwort L., Kip B., Da Silva E., Roussel B., *Appl. Spectrosc.* 49 (1995) 1411-30. Neben der konfokalen Raman-Spektroskopie kann auch die IR-Spektroskopie oder die Fluoreszenzspektroskopie verwendet werden. Fluoreszenzspektroskopische Methoden (O. Wolfbeiß, *Fluorescence Spectroscopy: New Methods and Applications*, Springer, Berlin, 1993) analysieren den Aufbau des infolge der Härtung entstandenen Lacknetzwerks anhand der Abnahme der lokalen Beweglichkeit bzw. der Translationsdiffusion von Fluoreszenzsonden. Alle diese optischen Methoden lassen sich mit hoher Ortsauflösung, zum Beispiel in Kombination mit geeigneten Linsen oder einem Mikroskop durchführen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die optischen Abbildungen anstatt mit Linsen oder Mikroskopen mit Lichtleitern (E.-G. Neumann, "Single Mode Fibres", Springer, Berlin, 1988) realisiert. Die Ermittlung von Tiefenprofilen des infolge der Härtung entstandenen Netzwerks des zu charakterisierenden Lacks kann, wie bereits erwähnt, mittels der konfokalen Raman-Spektroskopie erfolgen. Damit erhält man zusätzliche Informationen zu typischen Phänomenen bei der Strahlungshärtung, wie z. B. Sauerstoffinhibierung an der Substratoberfläche oder unzureichende Härtung in tieferliegenden Bereichen

durch Eindringtiefeeffekte für das UV-Licht. Somit wird eine zusätzliche Auswahl geeigneter Lackzusammensetzungen möglich. Mittels des konfokalen Aufbaus, zum Beispiel mit einer konfokalen Blende im Nachweisstrahlengang, wird eine Tiefenebene bis unterhalb 1 µm Dicke  
5 selektiert. Eine vorzugsweise verwendete zusätzliche automatische Fokussier-Einheit ermöglicht die Abbildung auf die Lackoberfläche. Tiefenprofile werden durch nachfolgende Messungen an relativ zur Lackoberfläche tieferen Ebenen erhalten. Dies wird vorzugsweise durch ein rechnergesteuertes Anheben des Substrats, auf dessen Oberfläche der  
10 Lack aufgetragen ist, oder durch Versenken des Fokus, z. B. über eine piezogesteuerte Optik erreicht.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform wird die Härtung auch mit Hilfe von Mikrohärtemessern ( *H.-H. Behncke, W. Weiler, Computergesteuerte Mikrohärtemessung unter Prüfkraft, erschienen in "Materialprüfung", Bd. 7, 1988*) wie z. B. einem Fischerscope oder einem  
15 Nanoindenter mechanisch bestimmt. Durch punktförmige Eindringmessungen ( *Bernham, R.J. Colton, Measuring the Nanomechanical Properties and Surface Forces of Materials Using an Atomic Force Microscope, J. Vac. Sci. Technol., Bd A7, 1989, 2906*) lassen sich auch  
20 mechanische Eigenschaften des entsprechenden Lacks bestimmen. Mit Hilfe von passend gewählten Verschiebetischen für die entsprechende Versuchsanordnung kann die gesamte Substratoberfläche abgerastert werden.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zum rasterartigen Aufbringen mindestens eines Lackes auf einer Substratoberfläche, welche aufweist:

- 30 a) eine Dosiereinrichtung zur Dosierung mindestens einer, vorzugsweise aller Komponenten des mindestens einen Lacks,



Die Dosierung der mindestens einen, vorzugsweise aller Komponenten des mindestens einen Lacks erfolgt hierbei vorzugsweise automatisch.

- 5           b) eine Mischeinrichtung zum Vermischen der einzelnen Komponenten des mindestens einen Lacks,

10           Es gibt mehrere mögliche Vorgehensweisen, um eine gute Durchmischung der einzelnen Komponenten zu erreichen. Die Komponenten einer Lackzusammensetzung können in einem gemeinsamen Lösungsmittel  
15           oder in verschiedenen, miteinander verträglichen Lösungsmitteln gelöst werden und somit miteinander vermischt werden, und/oder sie können erhitzt werden, und/oder sie können mechanisch durchmischt werden, wie zum Beispiel durch Rühren oder durch Einsatz von Ultraschall. Durch eine systematische Variation der Komponenten und ihrer Konzentration in  
20           vorgebbaren Schritten wird eine Vielzahl von flüssigen, voneinander verschiedenen Lackzusammensetzungen erzeugt.

- 20           c) eine Pipettier- oder Sprüheinrichtung zum sukzessiven Auftragen des mindestens einen Lacks an gegeneinander lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche.

25           Der mindestens eine Lack, bzw. die verschiedenen Lackzusammensetzungen werden mit Hilfe von Pipettier- oder Sprüheinrichtungen auf dafür vorgesehene Stellen der Substratoberfläche aufgetragen. Vorzugsweise werden Pipettier- oder Sprühroboter eingesetzt, die eine automatische und damit zeit- und kostensparende Vorgehensweise ermöglichen.

30           Die lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche, die für die Applikation je einer Lackzusammensetzung vorgesehen sind, entsprechen in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung

Vertiefungen in der Substratoberfläche, die in ihrer Gesamtheit ein Raster auf der Substratoberfläche bilden. In diese Vertiefungen werden dann die entsprechenden Lackzusammensetzungen eingefüllt.

- 5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Substratoberfläche in geeigneter Weise hydrophil bzw. hydrophob modifiziert, so daß auch hier Lackzusammensetzungen rasterförmig auf der Substratoberfläche aufgebracht werden können, ohne daß es zu unerwünschtem Vermischen unterschiedlicher Lackzusammensetzungen kommt.

10

Zur Vermeidung einer Sublimation leicht flüchtiger Komponenten wie z. B. von Reaktivverdünnern, wird das beschichtete Substrat vorzugsweise mit einer UV-durchlässigen Folie oder Schicht abgedeckt.

- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ebenfalls auf der Substratoberfläche ein Raster von Lackzusammensetzungen aufgebracht, allerdings werden hier die einzelnen Komponenten mittels geeigneter Pipettiereinrichtungen, vorzugsweise Pipettierrobotern, oder mittels Tröpfchengeneratoren direkt auf der Substratoberfläche zusammengeführt und nicht  
20 zuerst in einem gesonderten Behältnis. Um eine gute Durchmischung der einzelnen Komponenten einer Lackzusammensetzung gewährleisten zu können, werden sie immer nur teilweise, alternierend oder gleichzeitig, das heißt zum Beispiel durch Aufbringen von Pico- oder Nanolitertröpfchen, aufgebracht. Die Reduktion der Tröpfchengröße auf einen Durchmesser im Mikrometerbereich bzw. auf ein  
25 Volumen im Picoliterbereich erlaubt eine gute Durchmischung bei alternierendem bzw. gleichzeitigem Aufbringen. Mit diesem Verfahren umgeht man den Mischungsschritt der einzelnen Komponenten einer Lackzusammensetzung in externen Behältnissen. Die mögliche Anwendbarkeit dieser Methode hängt allerdings sehr stark von der Natur und dem Zusammenwirken der einzelnen  
30 miteinander zu durchmischenden Komponenten der entsprechenden Lackzusammensetzung ab.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung zur Optimierung von mindestens einem Lack auf einer Substratoberfläche, welche zusätzlich zu der bereits beschriebenen Vorrichtung zum rasterartigen Aufbringen mindestens eines  
5 Lacks auf einer Substratoberfläche noch mindestens eine Einrichtung zur Härtung, vorzugsweise zur simultanen Härtung, insbesondere zur simultanen Strahlungshärtung des mindestens einen Lacks an den gegeneinander lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche und mindestens eine Einrichtung zur Bestimmung, vorzugsweise zur simultanen Bestimmung des  
10 Zustandes des mindestens einen Lacks an den gegeneinander lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche aufweist.

Zur Bestimmung des Zustandes des mindestens einen Lacks gehört in erster Linie die Bestimmung der Härtung. Bei der Strahlungshärtung einer Lackzusammen-  
15 setzung wird die Härtung im wesentlichen bestimmt durch den Umsatz der reaktiven Komponenten. Dieser Umsatz kann, wie bereits erwähnt, mit Hilfe von spektroskopischen Methoden ermittelt werden. Die schwingungsspektroskopischen Verfahren, wie Raman- und IR-Spektroskopie, ermitteln direkt den Reaktionsumsatz. Vorzugsweise wird die Raman-Spektroskopie verwendet. Hierzu weist die  
20 Vorrichtung eine Einrichtung zur Einstrahlung von monochromatischem Licht an mindestens einer der gegeneinander lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche und der Detektion von Streulicht aus der mindestens einen der gegeneinander lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche auf, um so an der mindestens einen der  
25 gegeneinander lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche den Reaktionsumsatz infolge der Strahlungshärtung bestimmen zu können.

Eine andere Alternative bietet die Fluoreszenzspektroskopie, bei der mittels  
30 eindotierten Sonden der Aufbau des physikalischen Netzwerks bestimmt wird.

Um größere laterale Bereiche der Substratoberfläche, die rasterartig mit mindestens einer, vorzugsweise aber mehreren verschiedenen Lackzusammensetzungen belegt ist, untersuchen zu können, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung ferner möglich, das mit den zu untersuchenden Lackzusammensetzungen belegte Substrat  
5 automatisch mittels rechnergesteuerter Verschiebetische so zu bewegen, daß jede der gegeneinander lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche, die jeweils mit einer Lackzusammensetzung belegt sind, nacheinander analysiert werden kann. Dieses Verfahren erlaubt parallelisierte Messungen mit einem hohen Probendurchsatz in kurzer Zeit und ohne hohen  
10 Personalaufwand.

Zur Bestimmung des Zustandes des Lacks gehört desweiteren u. a. auch die Charakterisierung des Glanzes bzw. der Vergilbung der zu untersuchenden Lackzusammensetzungen. Analog zur Bestimmung der Härtung lassen sich auch  
15 Glanz und Vergilbung aus einer spektroskopischen Analyse reflektierten bzw. gestreuten Lichts orts aufgelöst bestimmen.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung eines erfindungsgemäßen  
20 Versuchsaufbaus in Verbindung mit der entsprechenden Figur. Es zeigt:

Fig. 1      Schematischer Aufbau einer erfindungsmäßigen Vorrichtung zur Optimierung von mindestens einem Lack auf einer Substratoberfläche.

25

In Figur 1 ist schematisch der Aufbau einer erfindungsgemäßen Vorrichtung gezeigt. Auf den lokal voneinander abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen 2 auf einer Substratoberfläche 1 sind jeweils zu untersuchende Lackzusammensetzungen aufgetragen. Mittels eines spektroskopischen Verfahrens wird hier die  
30 Härtung, der Glanz und die Vergilbung der einzelnen, auf den verschiedenen Stellen 2 der Substratoberfläche 1 aufgetragenen und bereits gehärteten Lack-

zusammensetzungen bestimmt. An diesen entsprechenden Stellen wird mittels einer Abbildungs- bzw. Fokussierlinse 3 und eines Spektrometers 4, zum Beispiel eines Raman-Mikroskops, jeweils ein Spektrum aufgenommen. Anhand der so erhaltenen Spektren lassen sich sodann gezielte Aussagen über den Reaktionsumsatz an den  
5 entsprechenden Stellen der Substratoberfläche machen und somit letztlich über die Härtung, den Glanz und die Vergilbung der dort aufgetragenen, zu untersuchenden Lackzusammensetzungen. Bevorzugt wird der Reaktionsumsatz mittels einer Optik ermittelt, die es ermöglicht, den Fokus des eingeleiteten monochromatischen Lichts innerhalb der aufgetragenen Lackschicht zu verschieben, wie zum Beispiel mit der  
10 konfokalen Raman-Spektroskopie. Hierbei ist es möglich durch Hin- und Herbewegen des Senders bzw. des Mikroskopobjektivs über einen Piezo-Translatorn entlang der optischen Achse ein beliebiges Tiefensegment innerhalb der Lackschicht einzustellen. Es kann eine Genauigkeit von ca. 1  $\mu\text{m}$  bis 3  $\mu\text{m}$  bezüglich des eingestellten Fokus, d. h. des gewünschten Tiefensegments, erreicht  
15 werden. Die Tiefenschärfe ist durch Verwendung einer Blende oder einer Lichtleitfaser mit geeignetem Innendurchmesser einstellbar. Um die gesamte Substratoberfläche untersuchen zu können, d. h. sowohl in x-Richtung wie auch in y-Richtung, ist es möglich, das Substrat mittels eines steuerbaren Translationstisches zu bewegen.

---

### Patentansprüche

---

- 5
1. Verfahren zur Optimierung mindestens eines Lacks an mindestens einer Stelle einer Substratoberfläche, auf welche der Lack aufgetragen wird, welches
- 10 mindestens die folgenden Schritte aufweist:
- a) Auftragen des mindestens einen Lacks an der mindestens einen Stelle der Substratoberfläche,
  - b) Härten des mindestens einen Lacks an der mindestens einen Stelle der Substratoberfläche,
  - 15 c) Bestimmung des Zustandes, insbesondere der Härtung und/oder der Vergilbung und/oder des Glanzes des Lacks an der mindestens einen Stelle der Substratoberfläche, den dieser als Folge der Schritte a) und b) aufweist.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt b) das Härten ein Strahlungshärten ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung und/oder die Vergilbung und/oder der Glanz des Lacks an der mindestens einen
- 25 Stelle der Substratoberfläche mittels eines spektroskopischen Verfahrens, insbesondere mittels konfokaler Raman-Spektroskopie bestimmt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung des Lacks mittels eines mechanischen Verfahrens, insbesondere
- 30 mittels Mikrohärte oder Nanoindentation bestimmt wird.

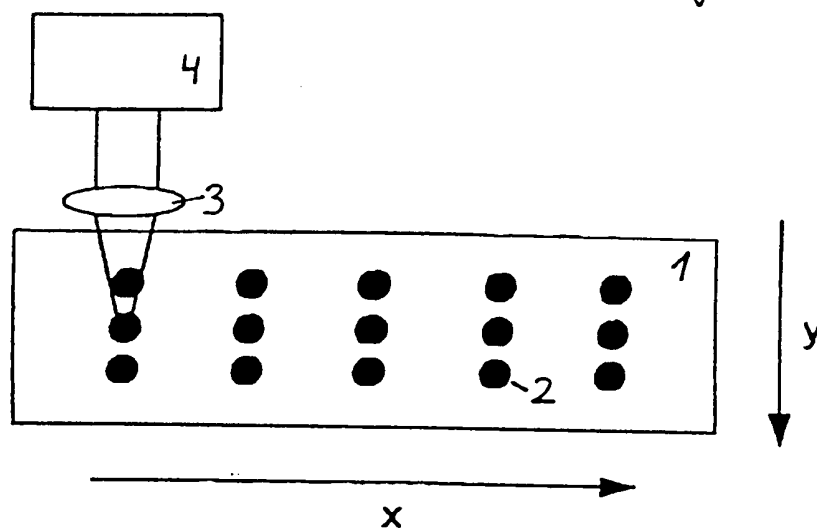
5. Vorrichtung zum rasterartigen Aufbringen mindestens eines Lacks auf einer Substratoberfläche, welche aufweist:
- a) mindestens eine Dosiereinrichtung zur Dosierung mindestens einer, vorzugsweise aller Komponenten des mindestens einen Lacks,
  - 5 b) mindestens eine Mischeinrichtung zum Vermischen der einzelnen Komponenten des mindestens einen Lacks,
  - c) mindestens eine Pipettier- oder Sprüheinrichtung zum sukzessiven Auftragen des mindestens einen Lacks an gegeneinander lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche.
- 10
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gegeneinander lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche Vertiefungen in der Substratoberfläche sind, in welche der
- 15 mindestens eine Lack eingefüllt werden kann.
7. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gegeneinander lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche durch eine geeignete hydrophile und/oder hydrophobe
- 20 Modifizierung der Substratoberfläche geschaffen wurden.
8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischeinrichtung dergestalt ist, daß die Komponenten des mindestens einen Lacks in einem einzigen Lösungsmittel oder in verschiedenen
- 25 miteinander mischbaren Lösungsmitteln gelöst, und/oder daß die Komponenten des mindestens einen Lacks erhitzt und/oder mechanisch behandelt werden.
9. Vorrichtung zum rasterartigen Aufbringen mindestens eines Lacks, der aus mehreren Komponenten besteht, auf einer Substratoberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Komponenten des Lacks mittels geeigneter
- 30

Pipettiereinrichtungen, vorzugsweise mittels Pipettierrobotern, oder mittels Tröpfchengeneratoren, direkt an einer dafür vorgesehenen Stelle der Substratoberfläche zusammengeführt werden.

- 5 10. Vorrichtung zur Optimierung mindestens eines Lacks auf einer Substratoberfläche, welche aufweist:
- a) mindestens eine Dosiereinrichtung zur Dosierung mindestens einer, vorzugsweise aller Komponenten des mindestens einen Lacks,
  - b) mindestens eine Mischeinrichtung zum Vermischen der einzelnen  
10 Komponenten des mindestens einen Lacks,
  - c) mindestens eine Pipettier- oder Sprüheinrichtung zum sukzessiven Auftragen des mindestens einen Lacks an gegeneinander lokal abgrenzbare, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche,
  - 15 d) mindestens eine Einrichtung zur Härtung, vorzugsweise zur simultanen Härtung, insbesondere zur simultanen Strahlungshärtung des mindestens einen Lacks an den gegeneinander lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche,
  - e) mindestens eine Einrichtung zur Bestimmung, vorzugsweise zur  
20 simultanen Bestimmung des Zustandes des mindestens einen Lacks an den gegeneinander lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche.
- 25 11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtung zur Bestimmung, vorzugsweise zur simultanen Bestimmung des Zustandes des mindestens einen Lacks an den gegeneinander lokal abgrenzbaren, zusammen ein Raster bildenden Stellen auf der Substratoberfläche ein Raman-Spektrometer ist.



Fig. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/05293

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B05D3/00 B05C11/10 B05D1/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D B05C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                         | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | US 5 290 586 A (MCDONNELL BUSHNELL<br>LORRAINE P ET AL)<br>1 March 1994 (1994-03-01)<br>the whole document | 1,3                   |
| X          | EP 0 616 843 A (AT & T CORP)<br>28 September 1994 (1994-09-28)<br>the whole document                       | 1,2                   |
| X          | WO 81 00683 A (FUSION SYSTEMS CORP)<br>19 March 1981 (1981-03-19)<br>the whole document                    | 1,2                   |
| X          | EP 0 706 834 A (ALKOR GMBH)<br>17 April 1996 (1996-04-17)<br>the whole document                            | 1,2                   |
|            | ---<br>-/--  |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 1999

Date of mailing of the international search report

13/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/05293

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| X  | FR 2 663 565 A (OPTIMA SARL)<br>27 December 1991 (1991-12-27)<br>claim 11<br>---   | 5                     |
| E  | WO 99 47276 A (SEDLMEYR MARTIN<br>;INDUSTRIESERVIS GES FUER INNOV (DE))<br>23 September 1999 (1999-09-23)<br>claims<br>--- | 1                     |
| A  | DE 35 42 767 A (LENHARDT KARL)<br>11 June 1987 (1987-06-11)<br>the whole document<br>---                                   | 5                     |
| A  | US 5 462 199 A (LENHARDT KARL)<br>31 October 1995 (1995-10-31)<br>the whole document<br>---                                | 5                     |
| A  | EP 0 306 200 A (DYMAX CORP)<br>8 March 1989 (1989-03-08)<br>the whole document<br>-----                                    | 10                    |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05293

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---------------------|--|--|
| US 5290586 A                              | 01-03-1994          | NONE   |  |
| EP 0616843 A                              | 28-09-1994          | US 5418369 A<br>CA 2115594 A<br>JP 7027900 A   | 23-05-1995<br>13-09-1994<br>31-01-1995   |
| WO 8100683 A                              | 19-03-1981          | US 4313969 A<br>EP 0036869 A   | 02-02-1982<br>07-10-1981   |
| EP 0706834 A                              | 17-04-1996          | DE 4439350 A<br>AT 186240 T<br>DE 59507175 D   | 18-04-1996<br>15-11-1996<br>09-12-1999   |
| FR 2663565 A                              | 27-12-1991          | NONE   |  |
| WO 9947276 A                              | 23-09-1999          | NONE   |  |
| DE 3542767 A                              | 11-06-1987          | NONE   |  |
| US 5462199 A                              | 31-10-1995          | AT 82165 T<br>DE 3912920 A<br>DE 3913000 A<br>DE 8904972 U<br>DE 8915649 U<br>WO 8910206 A<br>WO 8910207 A<br>EP 0412978 A | 15-11-1992<br>28-12-1989<br>07-12-1989<br>11-01-1990<br>24-01-1991<br>02-11-1989<br>02-11-1989<br>20-02-1991 |
| EP 0306200 A                              | 08-03-1989          | US 4819842 A<br>CA 1284528 A<br>JP 1094971 A<br>JP 2108882 C<br>JP 8002431 B   | 11-04-1989<br>28-05-1991<br>13-04-1989<br>21-11-1996<br>17-01-1996   |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05293

| <b>A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b><br>IPK 7 B05D3/00 B05C11/10 B05D1/26  |   |   |
|---|---|---|
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK   |   |   |
| <b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b><br>Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)<br>IPK 7 B05D B05C   |   |   |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen  |   |   |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)   |   |   |
| <b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>  |   |   |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile      | Betr. Anspruch Nr.  |
| X   | US 5 290 586 A (MCDONNELL BUSHNELL LORRAINE P ET AL)<br>1. März 1994 (1994-03-01)<br>das ganze Dokument | 1,3   |
| X   | EP 0 616 843 A (AT & T CORP)<br>28. September 1994 (1994-09-28)<br>das ganze Dokument                   | 1,2   |
| X   | WO 81 00683 A (FUSION SYSTEMS CORP)<br>19. März 1981 (1981-03-19)<br>das ganze Dokument                 | 1,2   |
| X   | EP 0 706 834 A (ALKOR GMBH)<br>17. April 1996 (1996-04-17)<br>das ganze Dokument                        | 1,2   |
| -/-   |   |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen   |   |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie  |   |   |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |   |   |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche<br>22. Dezember 1999  |   | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts<br>13/01/2000 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016   |   | Bevollmächtigter Beauftragter<br>Brothier, J-A                    |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05293

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                              | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | FR 2 663 565 A (OPTIMA SARL)<br>27. Dezember 1991 (1991-12-27)<br>Anspruch 11<br>----   | 5                  |
| E          | WO 99 47276 A (SEDLMEYR MARTIN<br>;INDUSTRIESERVIS GES FUER INNOV (DE))<br>23. September 1999 (1999-09-23)<br>Ansprüche<br>---- | 1                  |
| A          | DE 35 42 767 A (LENHARDT KARL)<br>11. Juni 1987 (1987-06-11)<br>das ganze Dokument<br>----                                      | 5                  |
| A          | US 5 462 199 A (LENHARDT KARL)<br>31. Oktober 1995 (1995-10-31)<br>das ganze Dokument<br>----                                   | 5                  |
| A          | EP 0 306 200 A (DYMAX CORP)<br>8. März 1989 (1989-03-08)<br>das ganze Dokument<br>-----   | 10                 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05293

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|-------------------------------|--|--|
| US 5290586 A                                       | 01-03-1994                    | KEINE  |  |
| EP 0616843 A                                       | 28-09-1994                    | US 5418369 A<br>CA 2115594 A<br>JP 7027900 A   | 23-05-1995<br>13-09-1994<br>31-01-1995   |
| WO 8100683 A                                       | 19-03-1981                    | US 4313969 A<br>EP 0036869 A   | 02-02-1982<br>07-10-1981   |
| EP 0706834 A                                       | 17-04-1996                    | DE 4439350 A<br>AT 186240 T<br>DE 59507175 D   | 18-04-1996<br>15-11-1996<br>09-12-1999   |
| FR 2663565 A                                       | 27-12-1991                    | KEINE  |  |
| WO 9947276 A                                       | 23-09-1999                    | KEINE  |  |
| DE 3542767 A                                       | 11-06-1987                    | KEINE  |  |
| US 5462199 A                                       | 31-10-1995                    | AT 82165 T<br>DE 3912920 A<br>DE 3913000 A<br>DE 8904972 U<br>DE 8915649 U<br>WO 8910206 A<br>WO 8910207 A<br>EP 0412978 A | 15-11-1992<br>28-12-1989<br>07-12-1989<br>11-01-1990<br>24-01-1991<br>02-11-1989<br>02-11-1989<br>20-02-1991 |
| EP 0306200 A                                       | 08-03-1989                    | US 4819842 A<br>CA 1284528 A<br>JP 1094971 A<br>JP 2108882 C<br>JP 8002431 B   | 11-04-1989<br>28-05-1991<br>13-04-1989<br>21-11-1996<br>17-01-1996   |